

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Patent (JP-B) No 3373626

(24) Date of registration: 21.11.2002

(51)Int.Cl.

G11B 7/24

(21)Application number : 05-277809

(71)Applicant : MITSUBISHI CHEM CORP

(22)Date of filing : 08.10.1993

(72)Inventor : UEMATSU TAKUYA
IMAMURA SATORU
SEKI YOSHINORI
KURIWADA TAKESHI

(54) OPTICAL RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain an optical recording medium whose recording power margin is wide, whose recording linear-velocity dependence is small and which is suitable for a recordable compact disk.

CONSTITUTION: An optical recording medium is formed in such a way that a light-absorbing layer containing an organic pigment, a light-reflecting layer composed of a metal and a protective layer are laminated sequentially on a transparent substrate. The light-reflecting layer is featured in such a way that it is a silver polycrystal thin film at $I_{200}/I_{111} \leq 0.2$ when its X-ray diffraction intensity by a 111 plane is designated as I_{111} and its X-ray diffraction intensity by a 200 plane is designated as I_{200} in an X-ray diffraction spectrum measured by a θ - 2θ method while an angle of incidence with reference to the face of the substrate is set at θ .

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 12.06.2001

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3373626

[Date of registration] 22.11.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection] 2001-12178

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection] 12.07.2001

[Date of extinction of right]

BEST AVAILABLE COPY

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

特許第3373626号
(P3373626)

(45)発行日 平成15年2月4日(2003.2.4)

(24)登録日 平成14年11月22日(2002.11.22)

(51)Int.Cl.⁷

G 1 1 B 7/24

識別記号

5 3 8

F I

G 1 1 B 7/24

5 3 8 E

請求項の数2(全 8 頁)

(21)出願番号 特願平5-277809

(22)出願日 平成5年10月8日(1993.10.8)

(65)公開番号 特開平7-110964

(43)公開日 平成7年4月25日(1995.4.25)

審査請求日 平成11年7月13日(1999.7.13)

審判番号 不服2001-12178(P2001-12178/J1)

審判請求日 平成13年7月12日(2001.7.12)

(73)特許権者 000005968

三菱化学株式会社

東京都千代田区丸の内二丁目5番2号

(72)発明者 植松 卓也

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地

三菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 今村 悟

神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地

三菱化成株式会社総合研究所内

(74)代理人 100103997

弁理士 長谷川 曉司

合議体

審判長 張谷 雅人

審判官 川上 美秀

審判官 田良島 潔

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 光記録媒体

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】 透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、金属よりなる光反射層および保護層を順次積層してなる光記録媒体において、光反射層が、基板面に対する入射角を θ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルにおいて、(111)面によるX線回折強度を I_{111} 、(200)面によるX線回折強度を I_{200} としたとき、 $I_{200}/I_{111} \leq 0.2$ である銀の多結晶薄膜であることを特徴とする光記録媒体。

【請求項2】 請求項1の光記録媒体において、有機色素として合金アゾ色素を用いたことを特徴とする光記録媒体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、光記録媒体に関する。

2

より詳しくは、光吸収層に有機色素を用いた追記型のコンパクトディスクに好適な光記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 光ディスクは従来の記録媒体と比べて記録容量が大きく、ランダムアクセスも可能なことから、オーディオソフト、コンピュータソフト、ゲームソフト、電子出版用等の再生専用の媒体として広く用いられている。また、種々の記録原理に基づいた有機記録層や無機記録層を備えた追記型や書換型の記録可能光ディスクが開発され一部は実用化に至っている。

【0003】 その中のひとつに記録可能コンパクトディスク(CD-WO)があり、追記記録が可能であると共に、再生専用コンパクトディスクと同等の反射率を示すため、記録後に再生専用コンパクトディスクプレイヤー、ドライブで再生可能であるという特徴を持つ。この

記録可能コンパクトディスクは、通常、案内溝を有する透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、金属からなる光反射層、及び紫外線硬化樹脂からなる保護層を順次設けることにより作製され、記録は、 $1\text{ }\mu\text{m}$ 程度に絞り込まれたレーザービームを用いたヒートモードによる光吸収層及びそれに隣接する層の変形・変質等により行われている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】すでに実用化・市販されている記録可能コンパクトディスクでは、光反射層の材質として、読み出しレーザー光の波長に対して65%以上の高反射率を得るために金が使用されている。しかし、金を光反射層に用いた場合、記録レーザーパワーに対するマージンが充分にとれず、最適記録レーザーパワー（ P_0 ）を超えたレーザーパワーで記録した場合の再生信号波形に歪みが発生しやすくジッターやエラー増加の原因となっていた。また、こうした再生信号悪化の傾向は2倍や4倍といった高線速度で記録した場合に一層顕著となるため問題となっていた。

【0005】本発明は、上記従来の問題点を解決し、記録パワーマージンが広く、且つ記録線速度依存性が小さい記録可能コンパクトディスクに好適な光記録媒体を提供することを目的としている。

【0006】

【課題を解決するための手段】上述したように、従来の記録可能コンパクトディスクのように金を光反射層に用いた場合には、記録レーザーパワーに対するマージンが充分にとれず、最適記録レーザーパワー（ P_0 ）を超えたレーザーパワーで記録した場合の再生信号波形に歪みが発生しやすくジッターやエラー増加の原因ともなるため問題となっていた。

【0007】そこで、記録レーザーパワーによる光反射層の変形と再生信号波形の相関について鋭意検討した結果、金の光反射層は記録時に過度の変形を受けやすく、特にピット長記録方式で長ピットを記録した場合の変形が大きくなり、最適記録パワーを超えたレーザーパワーで記録した場合には、記録部前後での非対称な変形が起こるようになり、再生信号の波形歪の原因となるという知見を得るに至った。

【0008】こうした問題点を克服するために、光反射層の材質について検討を行ったところ、銀を使用することにより、金を使用した場合と同等の反射率、記録感度や信号変調度を保ったまま、記録時の光反射層の過度な変形が抑えられ、波形歪みの発生を抑制できることが明らかとなった。特に、銀の光反射層は、基板面に対する入射角を θ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルにおいて、 (111) 面によるX線回折強度を I_{111} 、 (200) 面によるX線回折強度を I_{200} としたとき、 $I_{200}/I_{111} \leq 0.2$ となるような銀の多結晶薄膜とすると、記録時の光反射層の変形が適度で且つ対

称なものとなり、再生信号の波形歪みと共にジッターの増加も抑えられ、記録パワーマージンが広く、且つ記録線速度依存性が小さくなることを見出し、本発明を完成させた。

【0009】即ち、本発明の要旨は、透明基板上に有機色素を含有する光吸収層、金属よりなる光反射層及び保護層を順次積層してなる光記録媒体において、光反射層が、基板面に対する入射角を θ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルにおいて、 (111) 面によるX線回折強度を I_{111} 、 (200) 面によるX線回折強度を I_{200} としたとき、 $I_{200}/I_{111} \leq 0.2$ である銀の多結晶薄膜であることを特徴とする光記録媒体に存する。

【0010】以下に、本発明の光記録媒体を詳細に説明する。本発明に用いられる透明基板としては、ポリカーボネート、ポリメタクリル酸メチル、非晶性ポリオレフィン等のプラスチックが挙げられる。これらの透明基板は、通常、厚み 1.2 mm でスパイラル状に案内溝を形成したものが用いられる。

【0011】光吸収層の材質としては、有機色素であるシアニン系色素、スクアリリウム系色素、クロコニウム系色素、アズレニウム系色素、トリアリールアミン系色素、アントラキノ系色素、含金属アゾ色素、ジチオール金属錯塩系色素、インドアニリン金属錯体色素、フタロシアニン系色素、ナフタロシアニン系色素、分子間型CT色素等が用いられるが、特に含金属アゾ色素が好適である。これらの色素は、それぞれ、単独であるいは混合して、さらには劣化防止剤、バインダー等を添加した形で用いられる。

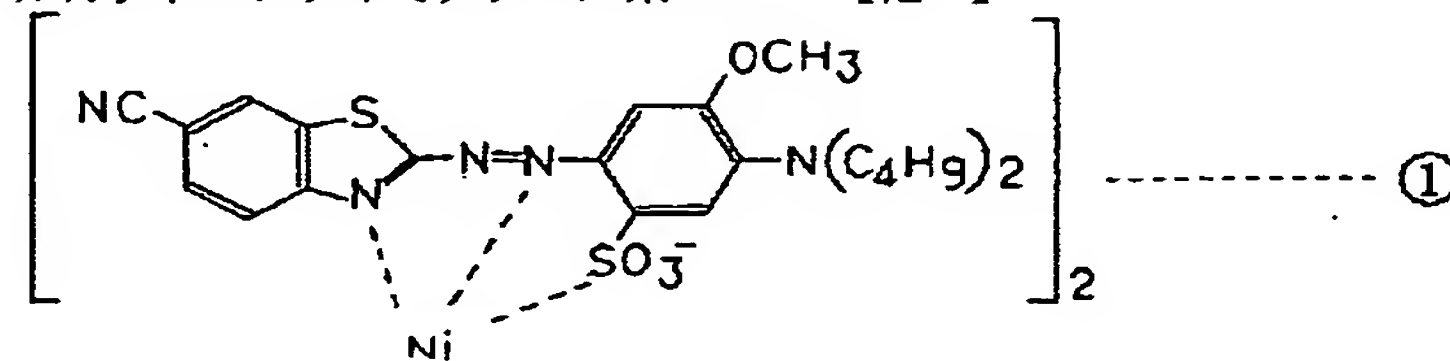
【0012】有機色素を含有するの光吸収層の形成法としては、有機色素等の被塗物を有機溶媒に溶解して前記透明基板上にスピコートする方法が好ましく用いられるが、フタロシアニン系色素のように昇華性を有する色素については蒸着法を用いることもできる。光吸収層の膜厚は、レーザー光等の記録光のパワーに対する記録感度、性能係数等を考慮して、使用する波長、反射層の光学定数、光吸収層の材質等に応じて適宜選択され、通常、 $100\text{ }\text{\AA} \sim 5\text{ }\mu\text{m}$ の範囲である。光吸収層は、透明基板の両面に設けてもよいし、片面に設けてもよい。

【0013】本発明において、光反射層である銀薄膜は、基板主面に対する入射角を θ として $\theta-2\theta$ 法で測定したX線回折スペクトルにおいて、銀の面心立方格子の (111) 面によるX線回折強度を I_{111} 、 (200) 面によるX線回折強度を I_{200} としたとき、 $I_{200}/I_{111} \leq 0.2$ 、より好ましくは $I_{200}/I_{111} \leq 0.15$ となるような銀の多結晶薄膜として形成され、 $50 \sim 200\text{ nm}$ の膜厚とするのが好適である。さらに、 (111) 面のX線回折ピークの半値幅を 0.4 以下の多結晶薄膜とするのがより好ましい。光反射層の成膜にはスパッタリング法、真空蒸着法等の手法が用いら

れるが、特にスパッタリング法が好ましく用いられ、成膜圧力10Pa以下、及び／又は、成膜パワー3kW以上のスパッタリング条件とすると良好な光反射層を形成しやすい。

【0014】また、光反射層の耐食性向上のために、銀薄膜にロジウム、パラジウム、白金、チタン、モリブデン、ジルコニウム、タンタル、タングステン、バナジウム等の添加元素を5原子%以下の範囲で含有させてもよく、あるいは、トリアジンチオール系化合物、トリアジンアミン系化合物、メルカプトベンゾイミダゾール系化合物、チオジプロピオン酸エステル系化合物及びジチオカルバミン酸塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物による表面処理を施してもよい。

【0015】光反射層上に形成する保護層の材質としては、紫外線硬化樹脂、特にアクリル系の紫外線硬化樹脂を用いるのが好適であり、通常、スピンコート法により厚み2～20μmで塗布した後、紫外線照射により硬化させて形成される。また、紫外線硬化樹脂には、光反射層防食剤として、トリアジンチオール系化合物、トリアジンアミン系化合物、メルカプトベンゾイミダゾール系



【0019】次いで、光吸収層の上に光反射層として、平均厚さ100nmの銀膜を、成膜アルゴンガス圧力1.3Pa、成膜パワー6kW、ターゲット-基板間距離55mm、成膜時間4秒の条件で枚葉式スパッタリング装置を用いたDCマグネトロンスパッタ法により形成した。

【0020】この条件で成膜した銀薄膜についてX線回折スペクトルより求めた I_{200}/I_{111} 値は0.09であった。測定には、理学電機(株)製リガクRINT1500を用い、測定条件は使用X線に管電圧50kV、管電流200mAで発生させ単色化したCu-Kα線、ゴニオメーターに広角ゴニオメーターで発散スリットの発散角を1/2°、散乱スリットの発散角を1/2°、受光スリットの幅を0.15mm、走査速度を2.40°/min、計数はサンプリング幅を0.040°とした。

【0021】さらに、光反射層の上に紫外線硬化剤SD-318(大日本インキ化学(株)製)をスピンコート法により3μmの厚さで塗布し、紫外線照射装置で紫外線を照射して硬化させて、保護層を形成した。得られた記録可能コンパクトディスクについて、光ディスク評価装置DDU-1000((株)パルステック工業製)を用い、線速度1.2m/secでEFM信号の最適記録レーザーパワー(P₀)を評価したところ6.5mWであった。そこで、記録レーザーパワーを、P₀に対して+

化合物、チオジプロピオン酸エステル系化合物及びジチオカルバミン酸塩よりなる群から選ばれる少なくとも1種の化合物を含有させて用いてもよい。

【0016】

【実施例】以下に、実施例及び比較例を挙げて本発明をより具体的に説明するが、本発明はその要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。

実施例1

透明基板として、記録可能コンパクトディスク用に周期的に蛇行したトラッキング溝を設けた直径120mm、厚さ1.2mmのポリカーボネート基板を用いた。

【0017】光吸収層は、下記構造式①で示される含金属アゾ色素を2.2重量%(対溶媒重量)でメチルセロソルブに溶解して、濾過した後、前記基板の上にスピンコート法により成膜した。色素層を塗布した後、色素層中の溶媒を完全に蒸発させるために80℃のオープン中で10分間乾燥を行った。色素層の膜厚は、反射率が高くなるように選んで、120nmとした。

【0018】

【化1】

15%の範囲で変化させて記録し、再生信号の波形及び3T信号のランドジッターを評価したところ、オーバーパワーで記録しても波形歪みは見られず、ジッターの増加はわずかであった。結果を図1及び表-1に示した。また、図4はP₀に対して+15%の範囲で変化させて記録した場合の再生信号の波形信号を示すオシロ波形の写真である。縦軸は電圧0.2V/DIV、横軸は時間0.5μsec/DIVを示す。

【0022】実施例2

光反射層の成膜パワーを4kW、成膜時間を6秒としたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、光反射層の I_{200}/I_{111} 値は0.11であったがP₀及びP₀で記録したディスクの特性は実施例1と同等であり、オーバーパワーで記録しても波形歪みは見られず、ジッターの増加はわずかであった。結果を図1及び表-1に示した。

【0023】実施例3

光反射層の成膜アルゴンガス圧力を2.6Paとしたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、光反射層の I_{200}/I_{111} 値は0.14であったがP₀及びP₀で記録し

たディスクの特性は実施例1と同等であり、オーバーパワーで記録しても波形歪みは見られず、ジッターの増加はわずかであった。結果を図1及び表-1に示した。

【0024】実施例4

光反射層の成膜アルゴンガス圧力を6.7 Pa、成膜時間5秒としたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、光反射層の I_{200} / I_{111} 値は0.18であったが P_0 及び P_0 で記録したディスクの特性は実施例1と同等であり、オーバーパワーで記録しても波形歪みは見られず、ジッターの増加はわずかであった。結果を図1及び表-1に示した。

【0025】実施例5

実施例1と同様にして作製した記録可能コンパクトディスクについて、光ディスク評価装置DDU-1000（株）パルステック工業製）を用い、線速度2.4 m/secでEFM信号の最適記録レーザーパワー（ P_0 ）を評価したところ9.2 mWであった。そこで、記録レーザーパワーを、 P_0 に対して+15%の範囲で変化させて記録し、再生信号の波形及び3T信号のランドジッターを評価したところ、オーバーパワーで記録しても波形歪みは見られず、ジッターの増加はわずかであった。結果を図3及び表-1に示した。

【0026】比較例1

光反射層の成膜アルゴンガス圧力を8.1 Pa、成膜時間を5秒としたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、光反射層の I_{200} / I_{111} 値は0.22、 P_0 及び P_0 で記録したディスクの特性は実施例1と同等であり、オーバーパワーで記録しても波形歪みは見られなかったが、ジッターの増加が起こった。結果を図2及び表-1に示した。

【0027】比較例2

光反射層の成膜アルゴンガス圧力を9.5 Paとしたこと以外は、比較例1と同様にして記録可能コンパクトデ

ィスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、光反射層の I_{200} / I_{111} 値は0.25、 P_0 及び P_0 で記録したディスクの特性は実施例1と同等であったが、オーバーパワーで記録すると波形歪みの発生が見られ、ジッターの増加が起こった。結果を図2及び表-1に示した。

【0028】比較例3

光反射層の材質として金を用いたこと以外は、実施例1と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、光反射層の I_{200} / I_{111} 値は0.02、 P_0 及び P_0 で記録したディスクの特性は実施例1と同等であったが、オーバーパワーで記録すると大きな波形歪みが見られ、ジッターの増加が起こった。結果を図2及び表-1に示した。また、図5は、 P_0 に対して+15%の範囲で変化させて記録した場合の再生信号の波形信号を示すオシロ波形の写真である。縦軸は電圧0.2 V/DIV、横軸は時間0.5 μ sec/DIVを示す。

【0029】比較例4

光反射層の材質として金を用いたこと以外は、実施例4と同様にして記録可能コンパクトディスクの作製を行った。得られたディスクについて、実施例1と同様に試験を行ったところ、光反射層の I_{200} / I_{111} 値は0.16、 P_0 及び P_0 で記録したディスクの特性は実施例1と同等であったが、オーバーパワーで記録すると大きな波形歪みが見られ、ジッターの増加が起こった。結果を図2及び表-1に示した。

【0030】比較例5

比較例3と同様にして作製した記録可能コンパクトディスクについて、実施例5と同様に試験を行ったところ、 P_0 及び P_0 で記録したディスクの特性は実施例5と同等であったが、オーバーパワーで記録すると大きな波形歪みが見られ、ジッターの増加が起こった。結果を図3及び表-1に示した。

【0031】

【表1】

表-1 光反射層と再生信号特性の相関

	材 質	I_{200} / I_{111}	再生信号特性**		総合* 判定
			波形歪	ジッター	
実施例1	銀	0.09	なし	25ns	○
実施例2	銀	0.11	なし	26ns	○
実施例3	銀	0.14	なし	28ns	○
実施例4	銀	0.18	なし	29ns	○
実施例5	銀	0.09	なし	28ns	○
比較例1	銀	0.22	なし	31ns	×
比較例2	銀	0.25	あり	33ns	×
比較例3	金	0.02	あり	37ns	×
比較例4	金	0.16	あり	41ns	×
比較例5	金	0.02	あり	43ns	×

*) ○は良好、×は不良を表す。

**) 記録レーザーパワー1.15P₀で記録した信号に関する再生信号特性を示す。

【0032】表-1及び図1～3より次のことが明らかである。比較例3、比較例4では、光反射層に金を用いているため I_{200}/I_{111} 値は小さめの値となっているが、光反射層の結晶構造を変えても波形歪みやジッター増加は抑制されていない。比較例1、比較例2では、光反射層に銀を用いているため波形歪みは多少改善されているが、 I_{200}/I_{111} 値が大きいためジッターが大きくなっている。また、2倍線速度記録を行った比較例5も、やはり波形歪みやジッター増加が起こっている。これに対して、本発明を適用した実施例1～5では、再生信号に波形歪みは現れず、且つジッター増加も抑制され、記録パワーマージン及び記録線速度依存性に優れていることがわかる。

【0033】

【発明の効果】本発明によれば、記録パワーマージンが広く、記録線速度依存性が小さい記録可能コンパクトディスクに好適な光記録媒体を提供することができるため、工業的に有用である。。

20 【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1～4で得られた記録可能コンパクトディスクについて、記録レーザーパワーと3T信号のランドジッターの相関を測定した結果を示した図である。

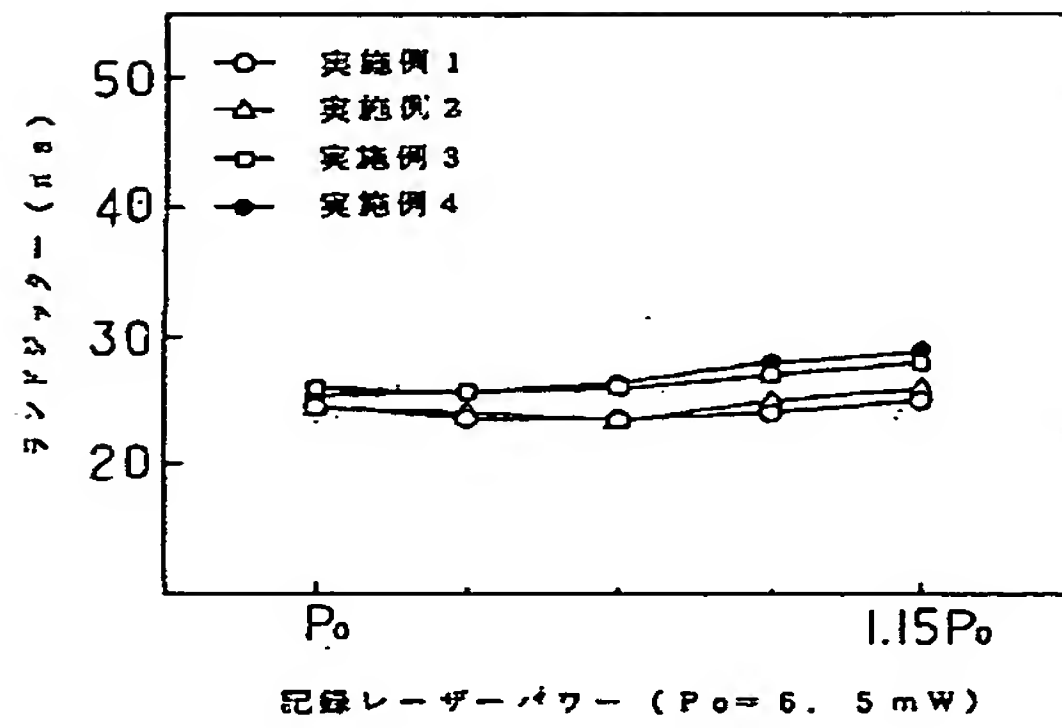
【図2】比較例1～4で得られた記録可能コンパクトディスクについて、記録レーザーパワーと3T信号のランドジッターの相関を測定した結果を示した図である。

30 【図3】実施例5及び比較例5で得られた記録可能コンパクトディスクについて、記録レーザーパワーと3T信号のランドジッターの相関を測定した結果を示した図である。

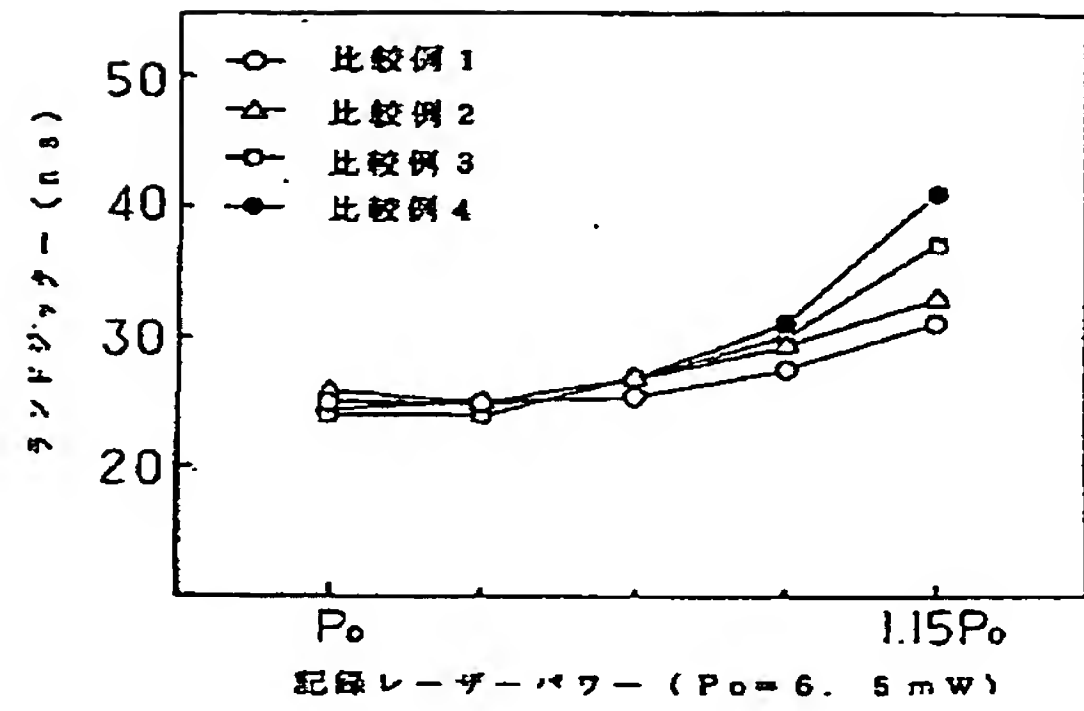
【図4】実施例1で得られた記録可能コンパクトディスクに最適記録レーザーパワーの1.15倍のレーザーパワーで記録した場合の再生信号を示すオシロ波形の写真である。

40 【図5】比較例3で得られた記録可能コンパクトディスクに最適記録レーザーパワーの1.15倍のレーザーパワーで記録した場合の再生信号を示すオシロ波形の写真であり、波形の底部に歪みが発生している。縦軸は電圧0.2V/DIV、横軸は時間0.5μsec/DIVを示す。

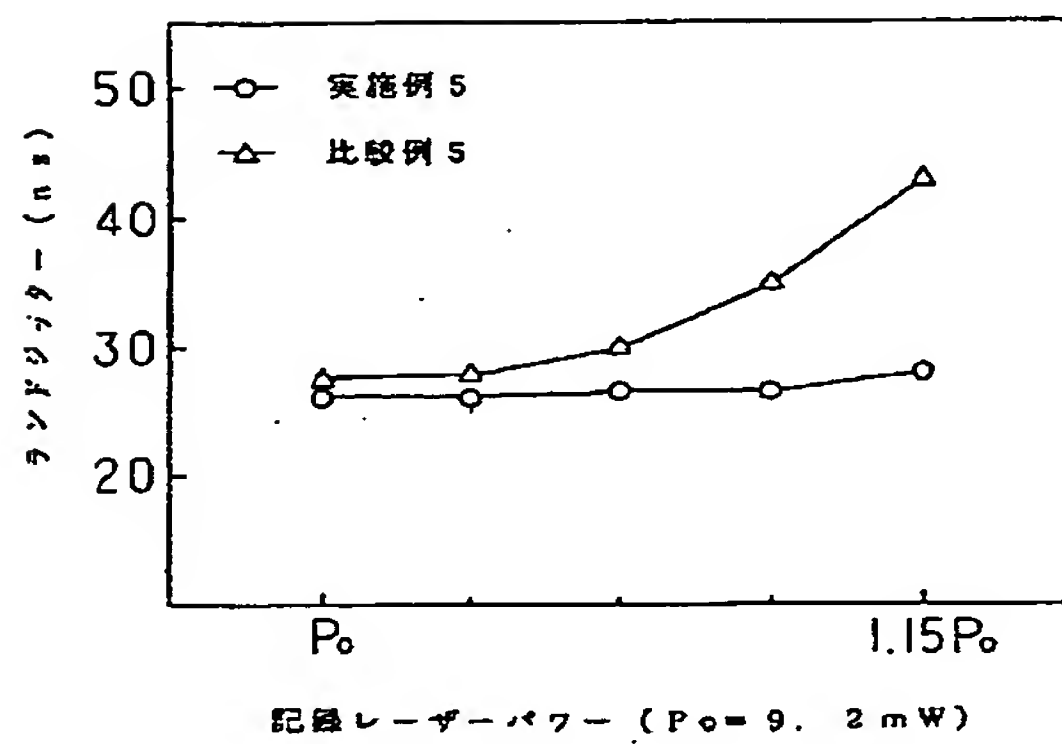
【図1】



【図2】

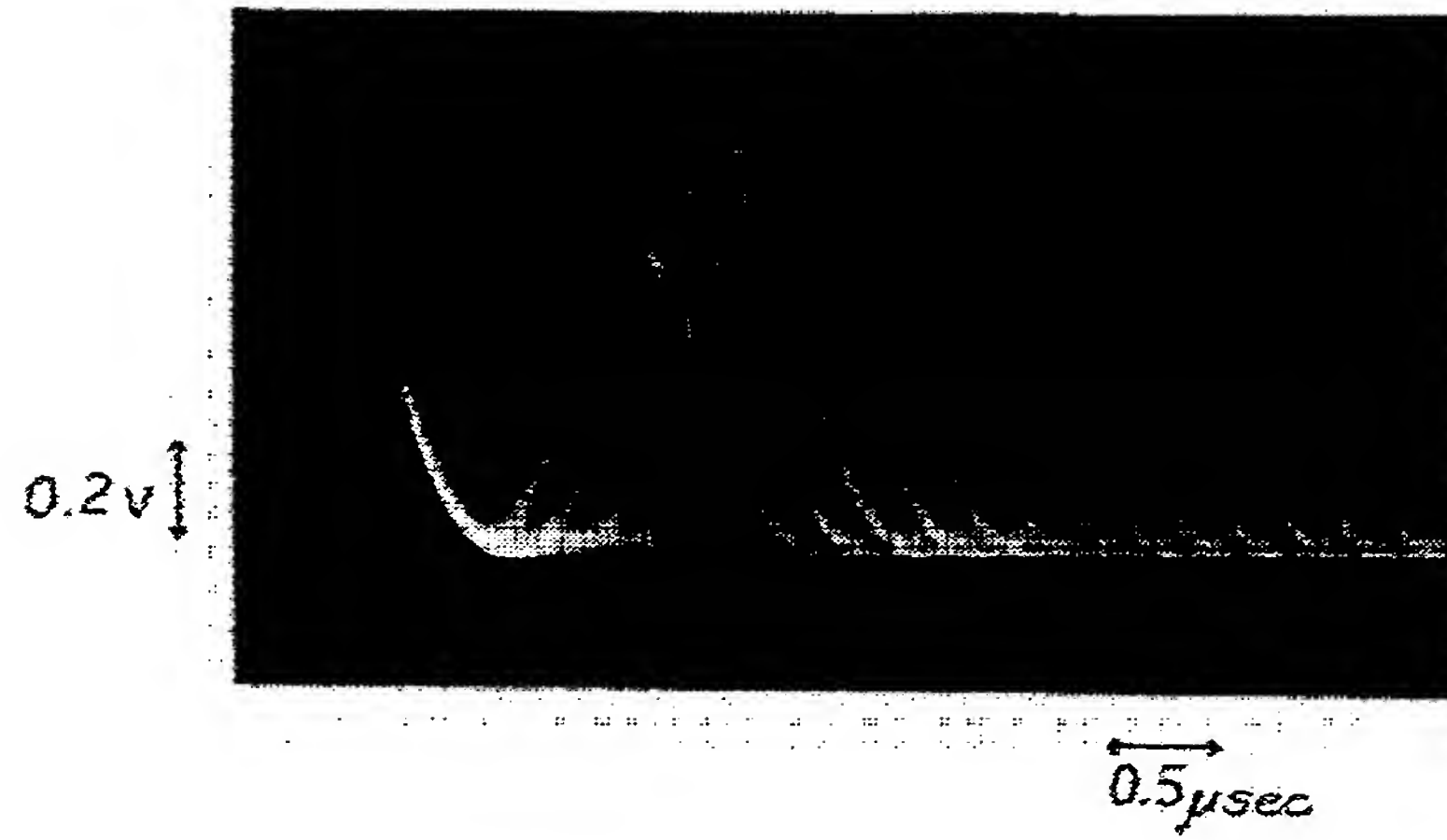


【図3】



【図4】

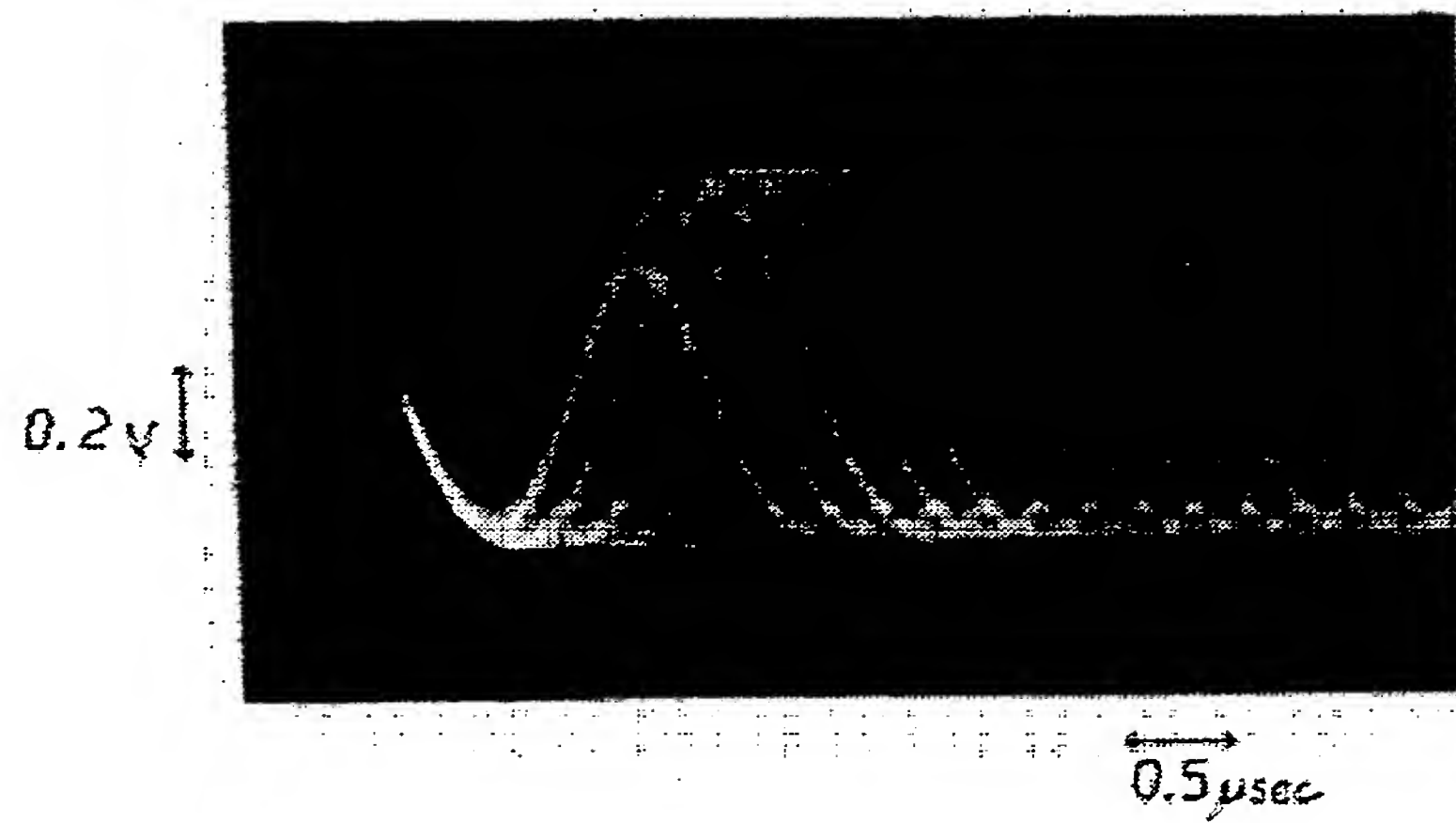
図4 電圧波形



写真

【図5】

図5 電圧波形



写真

フロントページの続き

(72)発明者 関 義則
 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地
 三菱化成株式会社総合研究所内

(72)発明者 栗和田 健
 神奈川県横浜市緑区鴨志田町1000番地
 三菱化成株式会社総合研究所内

(56)参考文献 特開 平 3 －165344 (J P , A)
 特開 平 3 －156744 (J P , A)
 特開 平 4 －337534 (J P , A)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☒ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☒ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.